

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3834743 A1**

⑤ Int. Cl. 5:
B01J 20/20
// B01J 2/20

⑳ Aktenzeichen: P 38 34 743.1
㉑ Anmeldetag: 12. 10. 88
㉒ Offenlegungstag: 19. 4. 90

*USE 7.
4,987,116*

DE 3834743 A1

⑦1 Anmelder:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Karl, Alfons, Dr., 6466 Gründau, DE; Von Kienle,
Hartmut, Dr., 6056 Heusenstamm, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formkohle

Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formkohle auf Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer und Natronlauge durch Mischen, Kneten, Formgebung und Schwelung unter möglichst sauerstoffarmer Atmosphäre bei Temperaturen von 300 bis 900°C und Aktivierung mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid bei Temperaturen von 700 bis 1200°C, bei welchem man Natriumhydroxid in Mengen von 5,0 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf die Holzkohlenstaubmenge, zusetzt.

DE 3834743 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formkohle auf Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer und Natronlauge durch Mischen, Kneten, Formgebung und Schwellung unter möglichst sauerstoffarmer Atmosphäre bei Temperaturen von 300 bis 900°C und Aktivierung mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid bei Temperaturen von 700 bis 1200°C.

Formkohle wird als Adsorptionsmittel bei der Perkolationseinfärbung, z. B. bei der Methioninherstellung, zur Abtrennung von hochsiedenden Flüssigkeiten oder als Katalysatorträger eingesetzt.

Es ist bekannt, eine Formkohle für diese Anwendungszwecke einzusetzen, die auf Basis von Braunkohle hergestellt wurde.

Diese Rohstoffbasis hat den Nachteil, daß Schwankungen in der Qualität der Formkohle auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formkohle auf Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer und durch Mischen, Kneten, Formgebung und Schwellung unter möglichst sauerstoffarmer Atmosphäre bei Temperaturen von 300 bis 900°C und Aktivierung mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid bei Temperaturen von 700 bis 1200°C, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Natriumhydroxid in Mengen von 5,0 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf die Holzkohlenstaubmenge, zusetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Natriumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt werden.

Die Konzentration dieser Natronlauge kann mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-% betragen.

Die Schwellung kann bei einer Temperatur von $500 \pm 100^\circ\text{C}$ durchgeführt werden.

Die Aktivierung kann bei einer Temperatur von $900 \pm 100^\circ\text{C}$ durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in bekannten Misch-, Knet-, Formgebungs-, Schwel- und Aktivierungsvorrichtungen durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat die Vorteile, daß man hohe Schwel- und Aktivierungsausbeuten sowie Produkte mit hohem Grobporenanteil erhält.

Beispiele

Misch-, Knet- und Formgebungsversuche

Die Komponenten Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer und Natronlauge werden in einem Z-Kneter gemischt und geknetet, wobei die Natronlauge und die in der Tab. 2 angegebene Wassermenge vorgemischt werden. Die so erhaltene Mischung wird in der Strangpresse verformt.

Tabelle 1

Misch-, Knet- und Preßbedingungen

| | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| Mischungsreihenfolge: | Staub, Teer, Natronlauge/Wasser |
| Knetzeit: | 15 min |
| Matrize: | Mehrlochmatrize mit 1,6 mm-Bohrungen |

Tabelle 2

Mischungszusammensetzungen

| | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Vergleichs- beispiel 4 |
|------------------------|------------|------------|------------|---------------------------|
| Holzkohlenstaub (g) | 1920 | 1920 | 1920 | 1920 |
| Holzkohlenteer (g) | 1140 | 1140 | 1140 | 1140 |
| 40%ige Natronlauge (g) | 640 | 480 | 320 | 0 |
| Wasser (g) | 40 | 40 | 40 | 140 |
| NaOH-Gehalt*) (G.-%) | 13.3 | 10.0 | 6.7 | 0 |

*) bezogen auf die Holzkohlenstaubmenge

Schwelversuche

Die Schwellung der grünen Strangpreßlinge erfolgt im Drehrohr bei 500°C unter nahezu sauerstofffreier Atmosphäre.

Tabelle 3

Schwelbedingungen

| | | |
|-------------------|---------------------------|----|
| Drehrohr: | indirekt beheizt | 5 |
| beheizte Länge: | ca. 2.700 mm | |
| Innendurchmesser: | ca. 380 mm | |
| Rohrneigung: | ca. 2° | |
| Umdrehungszahl: | ca. 7,5 U/min | |
| Kohleneintrag: | ca. 5 kg/h | 10 |
| Trägergas: | ca. 1.150 NI/h Stickstoff | |
| Unterdruck | ca. 20 mm Wassersäule | |

Tabelle 4

15

Schwelergebnisse

| | Schwelausbeute*) | Flücht.-Gehalt | |
|--|------------------|----------------|----|
| Beispiel 1 | 74,5 G.-% | 17,6 G.-% | 20 |
| Beispiel 2 | 70,9 G.-% | 17,4 G.-% | |
| Beispiel 3 | 67,4 G.-% | 10,2 G.-% | |
| Vergleichsbeispiel 4 | 47,4 G.-% | 10,2 G.-% | |
| *) bezogen auf das wasserfreie Grüngut | | | 25 |

Aktivierungsversuche

Die Aktivierung der geschwellten Strangpreßlinge aus den Beispielen 1—4 erfolgte im Drehrohr bei einer Aktivierungstemperatur von 850 bzw. 950°C. 30

Tabelle 5

Aktivierungsbedingungen

35

| | | |
|-------------------|-----------------------|----|
| Drehrohr: | indirekt beheizt | |
| beheizte Länge: | ca. 1000 mm | |
| Innendurchmesser: | ca. 100 mm | |
| Rohrgefälle: | ca. 1% | 40 |
| Umdrehungszahl: | ca. 7,5 U/min | |
| Stauhöhe: | ca. 15 mm | |
| Wasserdampf | 1000 g/h | |
| Kohleneintrag: | 600—900 g/h | |
| Unterdruck | ca. 10 mm Wassersäule | 45 |

Nach der Aktivierung wurden die Produkte gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Aktivierungsergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt. 50

55

60

65

Tabelle 6
Aktivierungsergebnisse

| | Akt.- Temp. °C | Kohlen- eintrag g/h | Ofen- ausb. G.-% | Benzolisothe- me AS (G.-%) | 1/10 | 1/100 | 1/1000 | Jod- zahl mg/g | Methylen- blautiter ml/0,1 g | Melasse- mg-zahl mg | Stoß- härte G.-% | Roll- abrieb g.-% | Rüttel- dichte g/l |
|----------------------|----------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------|------|-------|--------|----------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Beispiel 1 a | 850 | 600 | 42,3 | 70,9 | 36,1 | 24,7 | 16,2 | 1220 | 18,0 | 290 | 83,4 | 88,0 | 245 |
| Beispiel 1 b | 850 | 720 | 49,9 | 54,1 | 33,7 | 25,7 | 16,4 | 1170 | 16,5 | 565 | 88,0 | 90,8 | 280 |
| Beispiel 1 c | 950 | 900 | 39,1 | 57,3 | 40,4 | 26,5 | 16,4 | 1210 | 17,5 | 555 | 85,6 | 89,4 | 255 |
| Beispiel 2 | 850 | 600 | 48,6 | 60,5 | 35,4 | 25,6 | 17,3 | 1190 | 17,5 | 540 | 88,4 | 88,2 | 260 |
| Beispiel 3 | 850 | 600 | 48,1 | 55,5 | 33,9 | 25,4 | 17,7 | 1180 | 16,0 | 600 | 88,2 | 90,4 | 290 |
| Vergleichsbeispiel 4 | 850 | 600 | 65,0 | 29,0 | 19,7 | 16,6 | 12,5 | 700 | 3,5 | 1400 | 84,0 | 96,6 | 410 |

Die Aktivkohlen gemäß den Beispielen 1 a, 1 b und 1 c wurden nach Beispiel 1 gemischt, gepreßt und geschwellt. Die unterschiedlichen Kohlen wurden durch die unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen wie Aktivierungstemperatur und Kohleeintrag erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formkohle auf Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer und Natronlauge durch Mischen, Kneten, Formgebung und Schwelung unter möglichst sauerstoffarmer Atmosphäre bei Temperaturen von 300 bis 900°C und Aktivierung mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid bei Temperaturen von 700 bis 1200°C, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumhydroxid in Mengen von 5,0 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf die Holzkohlenstaubmenge, zusetzt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwelung bei Temperaturen von 500 ± 100°C durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung bei Temperaturen von 900 ± 100°C durchführt. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65